

ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINOSSILICATOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Souza, J.P.¹; Martinelli, J.R.¹

¹IPEN – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares
jups02@gmail.com, jroberto@ipen.br

O trabalho visa a investigação do processo de sinterização de vidros aluminossilicatos por meio de análises de calorimetria exploratória diferencial. Vidros foram produzidos a partir da fusão de Al₂O₃, SiO₂ e MgO a 1550°C durante 30 minutos e vertidos em água na forma de fritas. Os vidros foram moídos e peneirados na faixa de 45-63 µm e analisados por espectrometria de fluorescência de raios X, difração de raios X, e calorimetria exploratória diferencial. A granulometria foi determinada por espalhamento de laser. Foram sinterizadas pastilhas em cadinhos de alumina em diferentes temperaturas. A microestrutura dessas pastilhas foi observada por microscopia eletrônica de varredura e a densidade determinada por picnometria a He. As curvas de DSC indicam um evento endotérmico, o qual pôde ser correlacionado ao processo de sinterização, confirmado pelas mudanças microestruturais e pelo aumento da densidade. Observou-se também o efeito de cristalização concomitante.

Palavras-chave: Vidros Aluminossilicatos, Sinterização, Calorimetria Exploratória Diferencial.

INTRODUÇÃO

O caso mais comum de sinterização por fase única ocorre quando um agregado de partículas vítreas é aquecido; esse processo é conhecido como sinterização por fluxo viscoso. Inicialmente ocorre a retração do material, aumento da densidade, e eliminação de poros com taxa que depende do tamanho inicial das partículas que constituem o material, da energia superficial e da viscosidade da fase vítrea. Com a coalescência das partículas, são formadas regiões na interface das mesmas denominadas pescoços ⁽¹⁾.

As técnicas mais convencionais para o estudo dos processos de sinterização estão relacionadas a determinação direta da densidade e retração do material, destacando-se a picnometria e dilatométrica, respectivamente. As características microestruturais podem também prover informações sobre os processos de sinterização. Não é de nosso conhecimento trabalhos que correlacionem medidas de análises térmicas diferenciais com os efeitos observados durante a sinterização dos materiais por fluxo viscoso. No presente trabalho eventos endotérmicos observados em curvas de DSC durante o aquecimento de vidros aluminossilicatos em cadinhos de alumina são correlacionados a microestrutura do material e conseqüente evolução do processo de sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, misturas de Al_2O_3 , SiO_2 e MgO foram homogeneizadas e fundidas a $1550^\circ C$ a $10^\circ C/min$. Foram utilizados cadinhos de alumina. Os líquidos foram mantidos nessa temperatura por 30 minutos e então vertidos em água na forma de fritas.

Os vidros obtidos foram macerados com o auxílio de um dispositivo de aço inox apropriado, moídos em um moinho planetário (modelo pulverizette da FRITSCH) e peneirados na faixa de $45-63 \mu m$.

O material foi analisado por espectrometria de fluorescência de raios X para determinação da composição, difração a laser para determinar a granulometria,

difração de raios X para verificar a presença de fases cristalinas, e calorimetria exploratória diferencial para determinar os eventos calorimétricos.

Foram feitas várias pastilhas sinterizando pós de vidro durante a análise de DSC, ou utilizando um forno tubular simulando as condições das análises térmicas. Essas pastilhas foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e picnometria a He.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição nominal dos vidros do presente trabalho foi estabelecida a partir de resultados previamente reportados⁽²⁾: 56,21% de SiO₂, 18,65% de Al₂O₃ e 25,14% de MgO. Por meio de medidas de espectrometria de fluorescência de raios X (EDX, Shimadzu 720) foram determinados os valores da composição real: 57,39% de SiO₂, 22,27% de Al₂O₃ e 19,91% de MgO. Os valores da composição real são muito próximos da nominal; a diferença observada pode ser atribuída ao aumento do teor de alumina proveniente do uso de um cadinho de alumina para a fusão dos precursores e um decréscimo na quantidade de MgO devido a sua volatilização durante o aquecimento. Também foram detectados os seguintes contaminantes em teores relativamente baixos (< 1% em massa): CaO, Fe₂O₃, CuO, ZrO₂ e SO₃.

A granulometria do pó de vidro foi determinada por difração de laser (CILAS, modelo 1064). Determinou-se o diâmetro médio de 68 µm. É evidente a presença de partículas com diâmetros na faixa de 1 a 10 µm. Apesar da seleção das partículas ter ocorrido na faixa de 45 e 63 µm pelo processo de peneiramento, o diâmetro médio determinado é de 68 µm. Este resultado pode ser explicado considerando que as partículas não são perfeitamente esféricas e apresentam razão de aspecto maior do que 1.

O vidro foi analisado por difração de raios X (DRX) (Rigaku, modelo Miniflex) para determinar possíveis fases cristalinas. Não foram observados picos indicando a presença de fases cristalinas, observando-se no difratograma somente um halo característico de materiais amorfos.

Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC)(Netzsch, modelo 404 Pegasus) no pó solto e em um pedaço do vidro (figura 1). Nas análises é possível observar a transição vítrea na faixa de 808-820°C. Na curva do pó é possível observar um fenômeno endotérmico (de 920°C a 1000°C), seguido de um pico exotérmico que pode ser associado a um processo de cristalização, como será verificado posteriormente (máximo a 1050°C). Na curva do monolito não são observados o fenômeno endotérmico e nem o pico de cristalização. O fenômeno de cristalização não é observado nesta curva, pois a cristalização é na superfície e o material na forma de pó apresenta uma área superficial específica muito maior em relação ao monolito, possibilitando o aparecimento de um pico exotérmico referente a cristalização superficial. Propomos que o fenômeno endotérmico esteja associado à sinterização e vinculado a alteração da superfície de contato entre as partículas e o cadinho devido a retração do material durante a densificação. Como evidência de tal fenômeno, não é esperada uma reação endotérmica na curva de DSC da amostra monolítica na mesma faixa de temperatura sob as mesmas condições, como efetivamente observado.

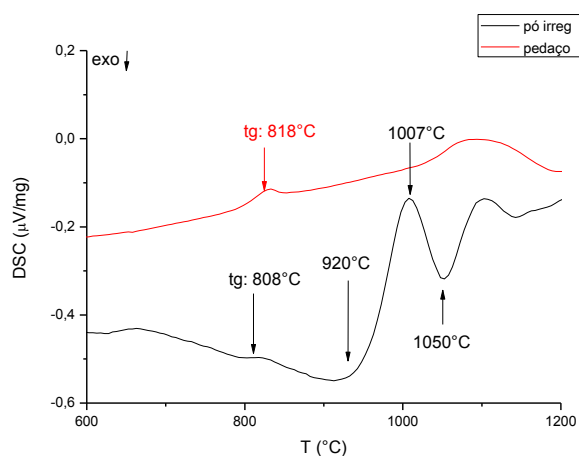


Figura 1: Curvas de calorimetria exploratória diferencial de amostras do vidro em pó solto e em um pedaço monolítico. As temperaturas de transição (t_g) vítrea foram determinadas na faixa de 808-820°C. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético dinâmico, com velocidade de aquecimento de 10°C/min em cadinhos de alumina.

Foi feita uma análise de calorimetria exploratória diferencial do material particulado sob as mesmas condições utilizando um cadinho de platina ao invés de alumina, e o fenômeno endotérmico atribuído à sinterização não foi observado (figura 2) embora tenha sido observada mudanças microestruturais características da evolução do processo de sinterização, por microscopia eletrônica de varredura. Uma possível explicação é que no porta-amostra do equipamento de DSC a transferência de energia é realizada na interface do material com a base do cadinho e durante o processo de sinterização a amostra retrai, reduzindo a superfície de contato e gerando um sinal correspondente a um fenômeno endotérmico, embora a sinterização é reconhecida como um fenômeno exotérmico. Como a alumina apresenta um coeficiente de condutibilidade térmica na faixa de 16-31 W/m.K⁽³⁾ e a platina 72 W/m.K⁽⁴⁾, a condução do calor na platina é muito mais rápida, permitindo a difusão da energia por todo o cadinho.

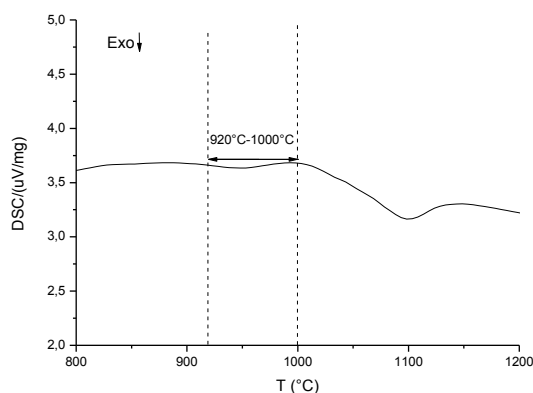


Figura 2: Curva de calorimetria exploratória diferencial do vidro em pó solto. A análise foi feita em atmosfera de ar sintético, velocidade de aquecimento de 10°C/min em cadinho de platina. Na faixa estudada não é observada uma mudança endotérmica.

Após as análises térmicas, o material não aderiu no cadinho e formou uma pastilha com dimensões da ordem de 4 mm de diâmetro. As pastilhas obtidas em um forno tubular simulando as condições das análises térmicas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e DRX.

Nas micrografias das pastilhas obtidas na faixa de temperatura de 940-1000°C (figura 3) é possível observar que a sinterização está ocorrendo por meio da formação de pescoço na interface entre as partículas. A partir das micrografias com menor magnitude, foram medidos os raios das pastilhas usando o software image J. Tendo em vista que não há variação de massa durante o processo de sinterização e o raio inicial é o mesmo para todas as pastilhas, o comportamento da variação da densidade em função da temperatura de tratamento de cada pastilha foi estimado a partir do inverso do raio final elevado ao cubo. A espessura das pastilhas não foi considerada tendo em vista a imprecisão em determiná-la. A figura 4 mostra a relação entre o inverso do raio das pastilhas elevado ao cubo em função da temperatura, onde é possível observar um comportamento linear entre a densidade (massa/ volume, massa fixa) e a temperatura de sinterização com coeficiente de correlação de 0,98.

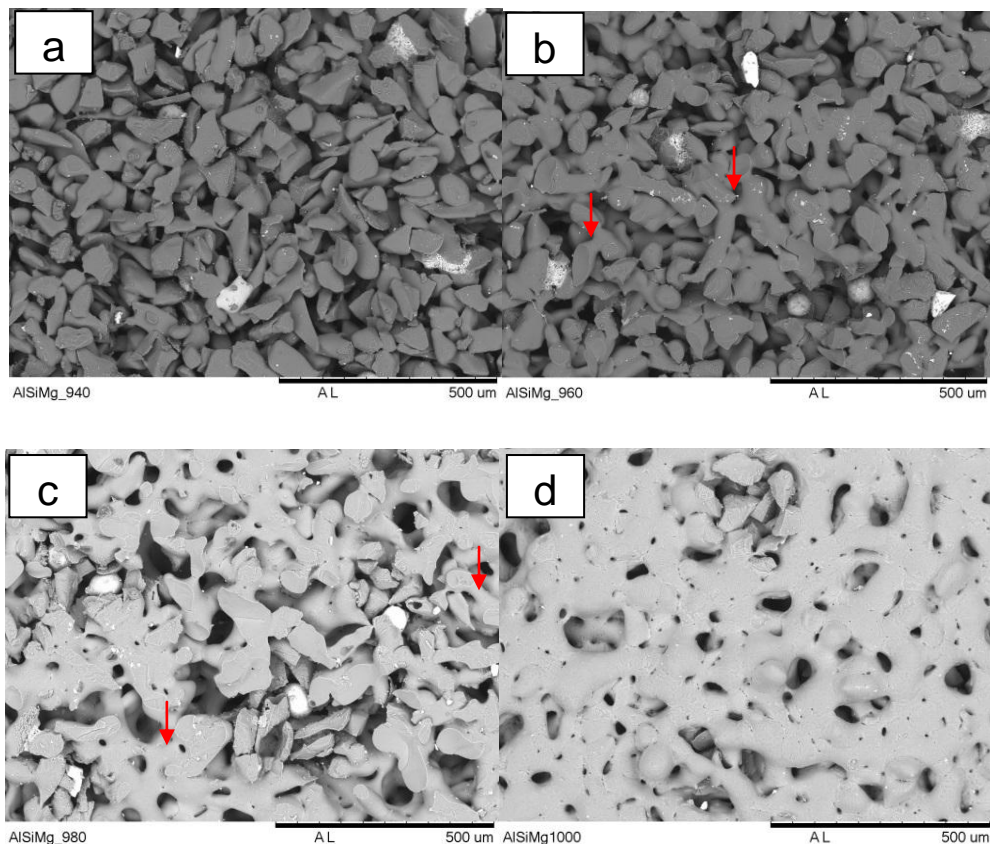


Figura 3: Micrografias das pastilhas obtidas a a) 940°C, b) 960°C, c) 980°C e d) 1000°C. As setas vermelhas indicam a formação de pescoços entre as partículas.

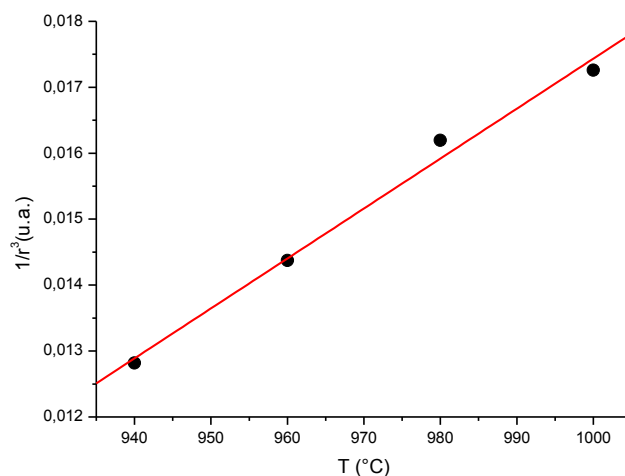


Figura 4: Curva do inverso do raio das pastilhas elevado ao cubo, tratadas de 940°C a 1000°C em função da temperatura. A curva vermelha foi traçada como melhor ajuste linear com coeficiente de correlação de 0,98.

As densidades das pastilhas tratadas termicamente a 960°C, 980°C e 1000°C foram determinadas por picnometria a He (Micromeritics, modelo: accupyc 1130) (tabela 1). Foi observado um aumento na densidade entre 960°C e 980°C, que ocorre devido a sinterização. Entre 980°C e 1000°C a densidade não varia, indicando a conclusão do processo de sinterização.

Tabela 1: Densidade determinada por picnometria a gás He

Temperatura de tratamento	960°C	980°C	1000°C
Densidade (g/cm ³)	2,39	2,57	2,54
Desvio	0,03	0,02	0,05

A partir dos resultados obtidos por picnometria a He e MEV é possível afirmar que o evento endotérmico observado nas curvas de DSC na faixa de 920-1000°C está associado ao processo de sinterização por fluxo viscoso.

Nas micrografias da figura 3 c e d são observadas regiões com aparente porosidade indicando a ausência local do processo de sinterização por fluxo viscoso, provavelmente devido à cristalização do material. Nessas regiões o material apresenta uma cristalização superficial inibindo esse tipo de sinterização e provocando o aparecimento de poros. Para avaliar a existência de cristalização concomitante com o processo de sinterização foram realizadas medidas de DSC (figura 5) em duas etapas, e posteriormente análises de DRX foram realizadas (figura 6).

A figura 5 apresenta as curvas de DSC inicialmente até 1000°C, onde observa-se um evento endotérmico relacionado a sinterização. O material foi então resfriado até a temperatura ambiente e reaquecido até 1300°C. Nesta curva de DSC não se observa mais o evento endotérmico, tendo em vista que o processo de sinterização já foi concluído. No entanto, um pico de cristalização com início em 950°C é observado, confirmando a concomitância da cristalização com a sinterização.

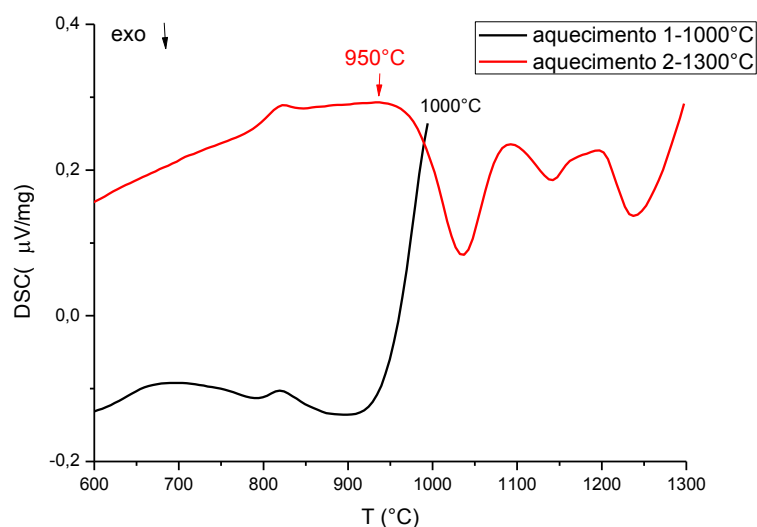


Figura 5: Curvas de DSC de amostras do vidro em duas etapas. O material foi aquecido até 1000°C, resfriado à temperatura ambiente, e reaquecido à 1300°C. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético, velocidade de aquecimento de 10°C/min em cadinho de alumina.

Foram obtidos difratogramas de raios X das pastilhas tratadas em diferentes temperaturas para avaliar a presença de fases cristalinas. Na figura 6 observa-se que somente a partir de tratamentos a 980°C, picos de difração relacionados a fases cristalinas estão presentes nos difratogramas.

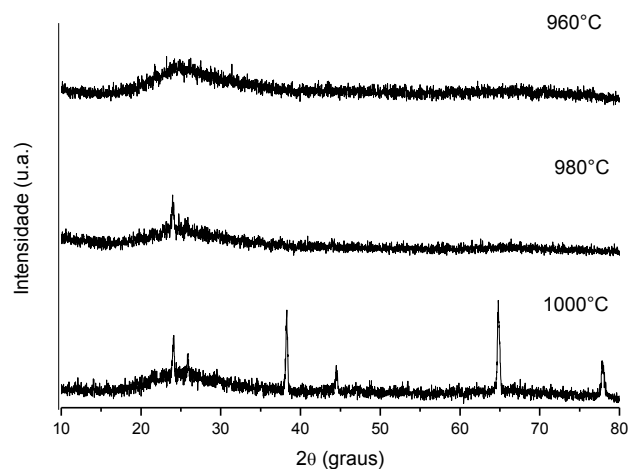


Figura 6: Difratograma de raios X das pastilhas tratadas a 960°C, 980°C e 1000°C.

Para avaliar o comportamento de densificação do material, estendeu-se o tratamento térmico até 1200°C. No entanto, não se observou mudanças microestruturais relevantes para temperaturas acima de 1000°C, indicando o término do processo de sinterização. Usando o software image J foram medidos os raios das pastilhas e a figura 7 apresenta o inverso do raio ao cubo em função da temperatura de tratamento de cada amostra, onde é possível observar que a densidade das amostras permanece inalterada.

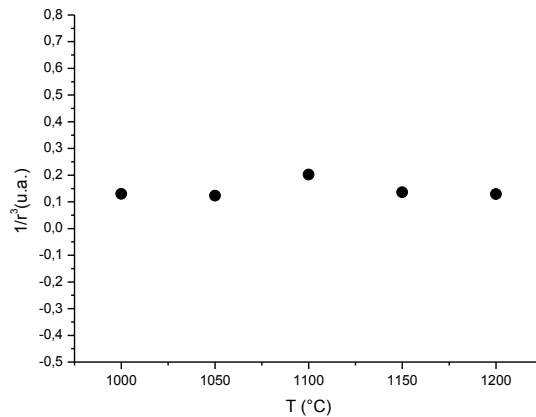


Figura 7: Curva do inverso do raio das pastilhas ao cubo em função da temperatura.

No intuito de avaliar a correlação entre o evento endotérmico e a sinterização, foram obtidas curvas isotérmicas de DSC (figura 8) a partir de determinadas temperaturas: 900°C, 920°C e 950°C. Observa-se que há um decaimento do sinal de DSC em função do tempo com taxas diferentes para cada temperatura, confirmando que se trata de um fenômeno de sinterização.

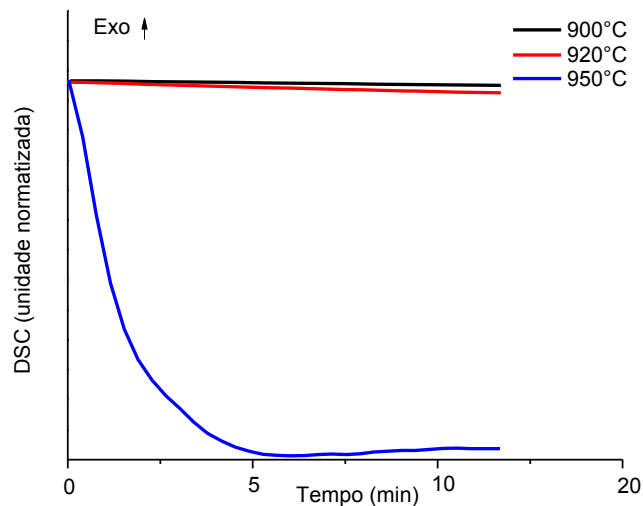


Figura 8: Curvas isotérmicas de DSC. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético em cadinhos de alumina

CONCLUSÕES

O processo de sinterização por fluxo viscoso em vidros aluminossilicato pôde ser correlacionado a um evento endotérmico observado nas curvas de DSC e confirmado pelo aumento da densidade e mudanças microestruturais. A correlação desse fenômeno só é possível quando o vidro retrai durante a análise térmica e o coeficiente de condutibilidade térmica do cadinho é relativamente baixo conduzindo a um atraso na transferência de energia. Apesar do processo de sinterização ser um fenômeno exotérmico de pequena magnitude, o evento detectado na análise de DSC se sobrepõe e é detectado como endotérmico.

A partir das análises de DSC também foi possível verificar o início do processo de cristalização concomitante com o de sinterização e utilizando curvas isotérmicas, determinaram-se diferentes taxas de densificação dependendo da temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores do presente trabalho agradecem a CAPES pela bolsa concedida à Juliana P. de Souza, a Caroline Gugliotti pelas análises de DRX, a Felipe B. J. Ferrufino pelas análises de picnometria a gás He e ao Dr. Thomaz A. G. Restivo pelas sugestões.

REFERÊNCIAS

[1] CHIANG, Y-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics- Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley, The MIT series in materials science and engineering, 1997. P.392-398.

[2] Barros Fº, E. C. Estudo do processo de esferolização de partículas vítreas visando a aplicação em radioterapia interna seletiva. 2012, 116p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

[3] Gitzen, W. H. Alumina as a Ceramic Material. Wiley-American Ceramic Society, 1970

[4] David R. Lide (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. CRC Press. Boca Raton, Florida, 2003

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDY OF A ALUMINOSILICATE GLASS SINTERING

ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the sintering process of aluminosilicate glasses based on DSC. Glasses were produced by melting Al_2O_3 , SiO_2 and MgO at $1550^\circ C$ during 30 minutes, and pouring into water to produce glass frits. The glass was milled and sieved in the range of 45-63 μm . The material was analyzed by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. The particle size distribution was determined by laser diffraction technique. Pellets were made by sintering glass particles in an alumina crucibles at different temperatures. The microstructure was observed by SEM and the density was determined by He picnometry. A endothermic event in the DSC curves could be correlated to the sintering process which was confirmed by the microstructure changes and density increase. The concurrent crystallization was also determined.

Key-words: Aluminosilicate glasses, Sintering, Differential Scanning Calorimetry